

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181311

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08L101/12
C08F 8/00
C08L101/00
G03G 15/02
G03G 15/16
H01B 1/12

(21)Application number : 09-357983

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.1997

(72)Inventor : SAKAKI TOSHIKI
HATTORI TAKAYUKI
SEKIDO FUMIO

(54) CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION AND CONDUCTIVE COMPONENT USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive polymer composition reduced in the dispersion and long-term change of electrical resistance and little in the change with time in environmental conditions, and to provide a conductive component using it.

SOLUTION: The conductive polymer composition comprises an ionically conductive polymer and a lowly moisture-permeable polymer, and is characterized in that the ionically conductive polymer is dynamically vulcanized to constitute the particulate discrete phase, and the lowly moisture-permeable polymer constitutes the continuous phase.

【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン導電性を有する高分子であるポリマーAと透湿性の少ない高分子であるポリマーBからなる導電性高分子組成物であって、ポリマーAは動的加硫により粒状の不連続相とし、ポリマーBを連続相としたことを特徴とする導電性高分子組成物

【請求項2】イオン導電性を有する高分子であるポリマーAと透湿性の少ない高分子であるポリマーBからなる導電性高分子組成物であって、ポリマーAは動的加硫により粒状の不連続相とし、ポリマーBを連続相とした導電性高分子組成物を用いたことを特徴とする導電性部品

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性高分子組成物に関し、特に複写機等の感光体まわりの導電性部品、すなわち帯電ロール、転写ベルト、転写ロール等に好適な導電性高分子組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、たとえば複写機、レーザープリンター、普通紙ファクシミリなどの電子写真装置においては、印刷紙を感光体に接触させてトナーを転写させるとともに、静電力によって印刷紙を搬送する転写ベルトが使用されている。かかる転写ベルトを用いると、印刷紙の種類や搬送速度などの影響を比較的受けずに、トナー像の転写を良好に行うことができ、かつ、転写後の印刷紙を強制的に感光体から分離させて、保持、搬送することができる。

【0003】この他、別に搬送ベルトを伴い、それによって搬送されてきた印刷紙をトナー像を形成した感光体の表面に接触させてトナー像を印刷紙の表面に転写させる転写ロールやトナーを感光体に吸着させるために感光体に接触回転して電荷を与える帯電ロールが知られている。転写ベルト、転写ロール、帯電ロール等は体積固有抵抗が $10^4 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の導電性を有している必要がある。転写ベルトの場合、体積固有抵抗が上記の範囲を下回ると、リーク、紙汚れなどの画像上の問題が発生する。一方、体積固有抵抗が上記の範囲を超えると、転写効率が悪く、実用に適さなくなる。転写ロールや帯電ロールの場合も上記の電気抵抗範囲からはずれると同様に問題が生じる。

【0004】そこで従来は、基材ゴムに電子導電性付与剤であるカーボンブラックを配合した導電性のゴム組成物から形成された導電性ベルトが、転写ベルトとして用いられていた。転写ロールや帯電ロールも同様である。ところが、上記のごとく電子導電性付与剤を添加して導電性を調節した場合、言い換えれば電子導電性付与剤による電子伝導のみでゴムに導電性を付与した場合には、当該電子導電性付与剤の配合量のわずかな変化や、電子導電性付与剤の分散状態によって電気抵抗が大きくなり、導電性が経時的に不安定になったりするなど

の問題が生じ、かかる構成の導電性ベルトを転写ベルトとして、また、かかる構成の導電性ロールを転写ロールや帯電ロールとして使用して印刷を行っても、安定した画像が得られないおそれがあった。

【0005】また、電子導電性付与剤の添加量が多くなれば、電気抵抗の印加電圧への依存性が大きくなり、一定の電気抵抗を得るために精密な印加電圧制御装置が必要になるという問題や、ゴム組成物の加工性が低下するという問題も生じた。そのため、イオン導電性ポリマーもしくはゴムにイオン導電性付与剤を添加して、ゴムやポリマーの体積固有抵抗を前述の範囲に調整することもなされるようになったが、経時変化が少ない長所はあるが、温度や湿度といった周囲の環境の影響を受けやすく、容易に体積抵抗値が 10^4 程度変化してしまう問題が残っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、主に前記問題を解決して、電気抵抗のばらつきや経時変化が少なく、しかも環境条件の変動に対しても安定な導電性高分子組成物を提供することである。

【0007】

【問題を解決するための手段】前記問題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、イオン導電性を有する高分子（ポリマーA）の微細粒子を透湿性の小さい高分子（ポリマーB）中に分散させて得られる導電性高分子組成物においては、環境変動に対して影響をほとんど受けず、かつイオン導電性の長所である電気抵抗のばらつきや経時変化が少ないという特徴はそのまま保持させることができることを見いだした。

【0008】これは、導電性が主としてイオン導電性を有する高分子（ポリマーA）の微細粒子により発現し、これらに隣接している高分子は透湿性が少ないので、イオン導電性を有する高分子の微細粒子に水分の影響がほとんど及ばないことによると考えられる。導電性高分子組成物は、イオン導電性を有する高分子（ポリマーA）の微細粒子の島相及び海相を形成する透湿性の少ない高分子（ポリマーB）からなり、ポリマーB自身が有する導電性と場合によってはポリマーBに添加される主として電子導電性付与剤により、全体として十分な導電性を与えられる。

【0009】しかし、導電性高分子組成物のもつ導電性全体において、透湿性の小さい高分子（ポリマーB）の導電性の寄与が大きくなりすぎると、添加されている導電性充填剤の影響で抵抗のばらつきや経時変化が大きくなる短所があるので、イオン導電性を有する高分子（ポリマーA）の配合量が多い方が好ましい。具体的にはポリマーA/ポリマーBの配合量（重量）の比は90/10～20/80がよいが、好ましくは85/15～40/60、さらに好ましくは80/20～50/50がよい。イオン導電性を有する高分子（ポリマーA）が90

を越え、導電性高分子において安定に島相として存在させることが困難になる。また20より少なくなると、透過性の少ない高分子(ポリマーB)の影響が大きくなりすぎるからである。導電性高分子組成物の導電性の主体をイオン導電性として、導電性を安定化させるには前述のようにポリマーAが80〜50であることが最も望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】イオン導電性を有する高分子(ポリマーA)を透過性の少ない高分子(ポリマーB)中に分散させるためには、動的加硫の手法を用いる。ポリマーAとポリマーBを単純にブレンドすると、ポリマーAが必ずしも粒子状にならず、そのためポリマーAの連続相の一部が表面に出て温度等の環境変化の影響を大きく受けるため、動的加硫の手法を用いて環境変化の影響を防止しているのである。また、ポリマーAの粒子はできるだけ微細な粒子として分散させることが好ましい。これは微細な粒子として分散するほど電気抵抗が安定しやすくなるためである。

【0011】動的加硫の方法については一般によく知られているように、ポリマーAとポリマーBを高温で混練しているときに、その混練物にポリマーAのみを架橋させる薬品を添加して、ポリマーAを加硫させながらポリマーB中に微分散させる手法である。混練りは100〜250℃、好ましくは140〜220℃程度の混練温度で行われる。

【0012】動的加硫により生成されるポリマーAの粒子のサイズは50μm以下、好ましくは20μm以下、さらに好ましくは10μm以下であるのが良い。ポリマーAの粒子サイズは、ポリマーAとポリマーBの親和性、混練り方法、混練り温度により変化し、特に親和性がよくなると、ポリマーAの粒子サイズは小さくなる。相溶化剤の添加量を調節して親和性を調整することが可能である。

【0013】本発明のイオン導電性を有する高分子(ポリマーA)は架橋可能な高分子で、ポリマーAの体積固有抵抗をR、としたときの $10g \times R$ が12以下でなければならない。イオン導電性を有し、かつこのような架橋可能な高分子(ポリマーA)としては、ポリエポキシロビドリン、ポリエチレンオキシド-エポキシロビドリン共重合体(以下ECOという)、アクリルグリシジルエーテル-エチレンオキシド-エポキシロビドリン共重合体(以下EGCOという)、アクリルグリシジルエーテル-ポリプロピレンオキシド-エポキシロビドリン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリクロロブレン、アクリルゴム、ウレタンゴム等のゴムやスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体およびこの水添したもの、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体およびこの水添したもの等の熱可塑性エラストマーが単独または組み合わせて好適に用いられる。

また、それ自身がイオン導電性を有しないポリマーでも、後述するようなイオン導電性付与剤を添加することによりポリマーAとして用いることができる。

【0014】本発明で用いる加硫剤としてはポリマーAを加硫させポリマーBを加硫させないものを選択することが必要であるが、ポリマーAやポリマーBの種類によって使用する加硫剤が変わるのは当然である。このような点を考慮して、本発明では加硫剤としては硫黄、硫黄含有物質、有機過酸化物、トリアジン類等が使用できる。

【0015】硫黄含有物質としては、モルホリン・ジスルフィド、アルキルフェノール・ジスルフィド、高分子多硫化物、テトラメチルチウラム・ジスルフィド等が使用できる。有機過酸化物としては、ターシャリブチルハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシド、n-ブチル-4,4-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)バレレート等が使用できる。

【0016】トリアジン類としては、2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジン等が使用できる。更に具体的には、例えばポリマーAにポリエチレンオキシド-エポキシロビドリン共重合体を、ポリマーBにEPDMを選択したときは、ポリマーAの加硫系はトリアジンを使用するのが望ましい。

【0017】本発明では加硫剤の他に、加硫系薬品として加硫促進剤や加硫促進助剤を併用することができる。加硫促進剤としては、グアニジン類、チオウレア類、ジチオカルバズート類、チウラム類の各種加硫促進剤を使用することができるが、より具体的にはジフェニルグアニジン、メルカプトベンゾイミド、ベンゾチアジルジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド等が使用できる。

【0018】加硫促進助剤としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、鉛丹、鉛白、ステアリン酸、オレイン酸、トリエタノールアミン等が使用できる。本発明で用いる透過性の少ない高分子(ポリマーB)は、透水試験により求めた水蒸気透過係数 $P(g/cm \cdot hr)$ が $1.5 \times 10^{-5}(g/cm \cdot hr)$ 以下であるのがよい。好ましくは水蒸気透過係数 $P(g/cm \cdot hr)$ が $5.5 \times 10^{-5}(g/cm \cdot hr)$ 以下、さらに水蒸気透過係数 $P(g/cm \cdot hr)$ が $3.5 \times 10^{-5}(g/cm \cdot hr)$ 以下の値がより好ましい。

【0019】ポリマーBとしては、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アルキルスチレンとイソプレンの共重合体の臭素化物、エチレン-プロピレン共重合体およびその変性物、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、塩素化ポリエチレン(CPE)、クロスルホン化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイソプレン、ポリノルボルネンゴム、ポリクロロブレン等のゴム、およびポリエチレン、ポリプロピレン、

ナイロン、ウレタン、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリカーボネート、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体およびこの水添物、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体およびこの水添物等の熱可塑性樹脂が好適に使用できるが、この中でも特にブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アルキルスチレンとイソブチレンの共重合体の臭素化物、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体が水蒸気の透過係数が低く、好ましい。

【0020】ポリマーBとして熱可塑性樹脂を使用したときは、動的加硫後に必要に応じて導電性付与物質を添加して導電性高分子組成物を得、その後成形して製品を得ることが出来る。導電性付与物質としては、カーボンブラック、金属粉、カチオン系界面活性剤、第四級アンモニウム塩、脂肪族エステル類等が使用できる。

【0021】またポリマーBとしてゴムを使用したときはポリマーAの動的加硫後に、必要に応じて導電性付与物質を添加し、さらにポリマーBを架橋させる加硫系薬品を添加し混練後に導電性高分子組成物を得、その後成形、プレスすることによって導電性部品を得ることが出来る。本発明においては、必要に応じて、イオン導電性付与剤を添加することも可能である。イオン導電性付与剤としては、過塩素酸リチウムのようなイオン導電性物質を溶解またはブレンドした可塑剤、オリゴマー、樹脂等が挙げられる。イオン導電性付与剤の具体的な例としては、イオン導電性物質を溶解させたタイプの三達化工株式会社製のUS70改2や住友化学工業株式会社製のSMエード600等が挙げられる。US70改2は可塑剤をベースにしたものであり、SMエードは樹脂にポリオキシエチレンを有するポリエチレン構造のオリゴマーに過塩素酸リチウムを含有させた物である。

【0022】イオン導電性付与剤は動的加硫前に予めポリマーAとブレンドしておくこともできるし、動的加硫時にポリマーA、ポリマーBと同時にブレンドすることもできるが、前者の方が望ましい。イオン導電性付与剤の添加量はポリマーAが望ましい導電性をもつように添加する。添加量はポリマーA100phrに対してイオ*

$$0 < \log_{10} R_2 - \log_{10} R_1 \leq 5 \quad (1)$$

を満足していることが望ましい。

【0026】このような導電性をポリマーBに付与するには電子導電性付与物質をポリマーBに添加することが望ましい。電子導電性付与物質としてはカーボンブラックが主として使用される。カーボンブラックの中でも、導電性の高いアセチレンブラックが特に好適に使用できる。電子導電性付与物質の量は、前記(1)式を満足させるような導電性に合わせて決定する必要があるが、ポリマーB100phrに対して100phr以内、好ましくは50phr以内である。

【0027】電子伝導性付与物質は主としてポリマーB中に分散させることが望ましい。そのため、動的加硫時

* 導電性付与剤を50phr以下、好ましくは30phr以下、より好ましくは20phr以下である。多すぎると、場合によってブリードする恐れがあるからである。

【0023】イオン導電性付与剤としては過塩素酸リチウムの他にも塩化リチウム(LiCl)、臭化リチウム(LiBr)、ヨウ化リチウム(LiI)、硝酸リチウム(LiNO₃)、チオシアン酸リチウム(LiSCN)、チオシアン酸ナトリウム(NaSCN)、トリフルオロメチル硫酸リチウム(LiSO₃CF₃)、臭化ナトリウム(NaBr)、ヨウ化ナトリウム(NaI)、チオシアン酸ナトリウム(NaSCN)、過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)、トリフルオロメチル硫酸ナトリウム(NaSO₃CF₃)、ヨウ化カリウム(KI)、チオシアン酸カリウム(KSCN)、過塩素酸カリウム(KClO₄)等や、これらの亜鉛塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等が使用できる。

【0024】ポリマーA、もしくはポリマーAとイオン導電性付与剤のブレンド物の導電性は、前述したように例えば複写機用の導電性部品に用いることを考慮すると、 $10^1 \sim 10^6$ である必要がある。これは導電性の劣るポリマーBと組み合わせるために、イオン導電性高分子部分はより導電性が高いことが求められるからである。

【0025】一方ポリマーBの導電性が低すぎると、全体としての導電性が低くなってしまふ問題点がある。逆にポリマーBの導電性がポリマーAよりも高くなると、電気は主としてポリマーBを通過していくため、経時変化や電気抵抗のばらつきが大きくなる問題がある。従ってポリマーBの導電性はポリマーAの導電性より少し低いレベルにある必要がある。具体的にはポリマーAの抵抗 $\log R_A$ とポリマーBの抵抗 $\log R_B$ の差が5以内であることが望ましく、3以内であることがより望ましい。即ち、ポリマーAの体積固有抵抗値を R_A 、ポリマーBの体積固有抵抗値を R_B として

【数1】

にポリマーAがポリマーB中に十分に分散し、加硫した後に電子伝導性付与物質を添加することが望ましい。ポリマーAがポリマーB中に十分に分散し、加硫したことは、動的加硫時の混練に要するトルクを観察することでわかる。すなわち混練当初はゴムが可塑化されてトルクが減少するが、その後ポリマーAがポリマーB中に分散し、加硫が進むと混練りに要するトルクが増大を始め、極大になる。この点を過ぎてからカーボンブラックを添加しても加硫したポリマーA中にはカーボンブラックは入りにくくなり、ポリマーBに主として分散するようになる。これに反して混練当初からカーボンブラックを投入すると、ポリマーBばかりでなくポリマーAにもカー

ボンがかなりの割合で入り込み、ポリマーAが電子伝導性を有し電気抵抗のばらつきが大きくなりや経時変化を受ける恐れがある。またポリマーBに必要な電子導電性を付与できなくなるおそれもある。

【0028】なおポリマーAとポリマーBの相溶性が低すぎる場合、ポリマーAがポリマーB中にうまく分散せず、導電性が不安定となる。そのためポリマーAとポリマーBの間の相溶性を高めて、ポリマーAがポリマーB中に微分散させる必要がある。ポリマーAとポリマーBの相溶性を調べるのは、通常用いられる溶解度パラメーター、すなわちSP値（単位 $[\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cc}^{1/2}]$ ）を用いるのが簡便である。ポリマーAとポリマーBのSP値の差が2以上ある場合は、相溶性に問題が出てくる可能性がある。このような場合は、ポリマーAとポリマーBの両成分を一分子中に有するような物質、もしくはポリマーAとポリマーBの間のSP値を持つ物質を動的加硫時に添加すると良い。このようにポリマーAとポリマーBの相溶性を改善する物質を相溶化剤と呼ぶ。SP値の差が2以上ある場合には、相溶化剤を添加することによって、相溶化剤のない場合にはポリマーAがポリマーB中に微分散しない系でも、微分散させることができ、導電性を安定かつ良好に保つことが出来る。

【0029】使用する相溶化剤はポリマーAとポリマーBの種類により変わるのは当然であるが、相溶化剤の使用量はポリマーAとポリマーBの合計100phrに対して、おおよそ30phr以下、好ましくは20phr以下である。相溶化剤は1種類、もしくは2種類以上使用することが出来る。ポリマーAとポリマーBのSP値の差が大きい場合は、相溶化剤をたとえば2種用いると、ポリマーAと相溶化剤1のSP値の差を2以内に、また相溶化剤1と相溶化剤2のSP値の差を2以内に、相溶化剤2とポリマーBのSP値の差を2以内にすることによって、全体の相溶化を図れると共に、相溶化剤全体の量を減らすことができる。

【0030】これらの他にも、ポリマーAおよび/もしくはポリマーBに老化防止剤、シリカ、クレイ、炭酸カルシウム等の充填剤、ミネラルオイル等の軟化剤、ジオクチルフタレート（DOP）、ジオクチルアジバート（DOA）等の可塑剤、酸化チタン、ベンガラ、等の無

機顔料や有機顔料などを必要に応じて添加できる。

【0031】

【実施例】以下に実施例、比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1〜8、比較例1〜8

ポリマーA、ポリマーB及び各種配合剤を表1〜4に示す配合量で配合した。配合量の単位は重量部である。

【0032】表1、表2、表3および表4における加工方法の欄に記載したa、b、c、dは下記の方法を用いて混練り加工したことを示している。

a：混練り機の設定温度を約180°Cにして、ポリマーAを含むマスターバッチAとポリマーBを含むマスターバッチBを混練りしながら、ポリマーAのみを加硫させる薬品を添加して、ポリマーAを動的に加硫させる。その後、ファイナル練りの加硫剤および添加剤を添加して、約100°Cで混練りしたものを混練り機から取り出してプレスで成形する。

【0033】b：混練り機の設定温度を約140°Cにして、ポリマーAを含むマスターバッチAとポリマーBを含むマスターバッチBを混練りしながら、ポリマーAのみを加硫させる薬品を添加して、ポリマーAを動的に加硫させる。その後、ファイナル練りの添加剤を添加して、約100°Cで混練りしたものを混練り機から取り出してプレスで成形する。

【0034】c：混練り機の設定温度を約180°Cにして、マスターバッチAを素練りした後一旦混練り機から取り出して冷却する。その後、混練り機内で加硫剤を添加して約100°Cで混練りを行ったものを取り出して、プレスで成形する。

d：混練り機の設定温度を約180°Cにして、マスターバッチA及びマスターバッチBを混練りする。その後、混練り機内で加硫剤を添加して約100°Cで混練りを行ったものを取り出して、プレスで成形する。また、表1〜表4で注を付したものの詳細は以下の通りである。

【0035】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
マスターバッチ A				
ポリマー A 1 ^{*1}	—	8.0	8.0	8.0
ポリマー A 2 ^{*2}	5.0	—	—	—
イオン導電性付与剤 1 ^{*3}	—	—	4.0	—
イオン導電性付与剤 2 ^{*4}	—	—	—	5.0
相溶化剤 1 ^{*5}	7.5	12.0	4.0	12.0
相溶化剤 2 ^{*6}	—	—	—	—
界面活性剤 1 ^{*7}	—	—	—	—
受酸剤 1 ^{*8}	8.6	—	—	—
受酸剤 2 ^{*9}	—	8.0	8.0	8.0
マスターバッチ B				
ポリマー B 1 ^{*10}	5.0	—	—	—
ポリマー B 2 ^{*11}	—	2.0	2.0	2.0
ポリマー B 3 ^{*12}	—	—	—	—
ポリマー B 4 ^{*13}	—	—	—	—
相溶化剤 1	7.5	3.0	2.0	3.0
相溶化剤 3 ^{*14}	—	—	—	—
界面活性剤 1	—	—	—	—
受酸剤 1	1.1	—	—	—
受酸剤 2	—	—	—	—
動的加硫用添加剤				
加硫促進剤 1 ^{*15}	0.8	—	—	—
加硫促進剤 2 ^{*16}	0.8	0.4	0.4	0.4
加工助剤 ^{*15}	1.0	1.0	1.0	1.0
重鉛華 ^{*18}	—	—	—	—
加硫剤 1 ^{*19}	0.8	—	—	—
加硫剤 2 ^{*17}	—	0.7	0.7	0.7
フェイナル繰り用添加剤				
導電性充填剤 1 ^{*12}	1.1	5	6	5
加工助剤	1.0	1.0	1.0	1.0
重鉛華	2.5	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤 3 ^{*20}	0.5	—	—	—
加硫促進剤 4 ^{*21}	—	0.2	0.2	0.2
加硫剤 3 ^{*23}	—	0.2	0.2	0.2
加工方法	a	a	a	a

11

12

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
マスターバッチ A				
ポリマー A 1	8.0	—	—	5.0
ポリマー A 2	—	5.0	5.0	—
イオン導電性付与剤 1	—	—	—	—
イオン導電性付与剤 2	—	—	—	—
相溶化剤 1	12.0	—	—	—
相溶化剤 2	—	3.0	—	—
界面活性剤 1	—	—	1.0	—
受酸剤 1	—	8.0	7.5	—
受酸剤 2	8.0	—	—	5.0
マスターバッチ B				
ポリマー B 1	—	5.0	5.0	—
ポリマー B 2	—	—	—	—
ポリマー B 3	2.0	—	—	—
ポリマー B 4	—	—	—	5.0
相溶化剤 1	3.0	—	—	—
相溶化剤 3	—	3.0	—	—
界面活性剤 1	—	—	1.0	—
受酸剤 1	—	0.5	—	—
受酸剤 2	—	—	—	5.0
動的加硫用添加剤				
加硫促進剤 1	—	0.8	0.8	0.8
加硫促進剤 2	0.4	0.8	0.8	0.8
加工助剤	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	—	—	—	2.5
加硫剤 1	—	0.8	0.8	0.8
加硫剤 2	0.7	—	—	—
ファイナル練り用添加剤				
導電性充填剤 1	5	11	11	11
加工助剤	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	—	2.5	2.5	—
加硫促進剤 3	—	0.5	0.5	—
加硫促進剤 4	—	—	—	—
加硫剤 3	—	—	—	—
加工方法	a	a	a	b

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
マスターバッチ A				
ポリマー A 1	100	100	—	—
ポリマー A 2	—	—	—	50
ポリマー A 3 ^{*23}	—	—	—	—
イオン導電性付与剤 1	—	5.0	—	—
イオン導電性付与剤 2	—	—	—	—
相溶化剤 1	—	—	—	7.5
相溶化剤 2	—	—	—	—
受酸剤 1	—	—	—	8.6
受酸剤 2	10	10	—	—
導電性充填剤 2 ^{*25}	—	—	—	—
マスターバッチ B				
ポリマー B 1	—	—	100	50
ポリマー B 2	—	—	—	—
ポリマー B 5 ^{*30}	—	—	—	—
相溶化剤 1	—	—	—	7.5
受酸剤 1	—	—	—	1.1
受酸剤 2	—	—	—	—
断的加硫用添加剤				
加硫促進剤 1	—	—	—	—
加硫促進剤 2	—	—	—	—
加硫促進剤 6 ^{*31}	—	—	—	—
加工助剂	—	—	—	—
亜鉛華	—	—	—	—
加硫剤 1	—	—	—	—
加硫剤 2	—	—	—	—
ファイナル練り用添加剤				
導電性充填剤 1	—	—	23	20
加工助剂	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0
加硫促進剤 3	—	—	1.0	0.5
加硫促進剤 4	—	—	—	—
加硫促進剤 5 ^{*22}	1.5	1.5	—	0.8
加硫促進剤 7 ^{*32}	1.5	1.5	—	0.8
加硫剤 3	1.5	1.5	—	0.8
加硫剤 4 ^{*24}	—	—	—	—
加工方法	c	c	c	d

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
マスターバッチ A				
ポリマー A 1	—	—	50	—
ポリマー A 2	50	20	—	—
ポリマー A 3	—	—	—	50
イオン導電性付与剤 1	—	—	—	—
イオン導電性付与剤 2	—	—	—	—
相溶化剤 1	7.5	3.0	—	—
相溶化剤 2	—	—	—	—
受酸剤 1	8.6	3.5	—	—
受酸剤 2	—	—	5.0	—
導電性充填剤 2	—	—	—	12
マスターバッチ B				
ポリマー B 1	50	80	—	—
ポリマー B 2	—	—	—	50
ポリマー B 5	—	—	50	—
相溶化剤 1	7.5	3.0	—	—
受酸剤 1	1.1	—	—	—
受酸剤 2	—	—	5.0	—
動的加硫用添加剤				
加硫促進剤 1	0.8	0.3	0.8	—
加硫促進剤 2	0.8	0.3	0.8	—
加硫促進剤 6	—	—	—	0.5
加工助剤	1.0	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	—	—	2.5	2.5
加硫剤 1	0.8	0.3	0.8	—
加硫剤 2	—	—	—	—
ファイナル練り用添加剤				
導電性充填剤 1	13	—	—	11
加工助剤	—	1.0	1.0	1.0
亜鉛華	2.5	4.0	4.0	2.5
加硫促進剤 3	0.5	0.8	—	—
加硫促進剤 4	—	—	0.2	0.5
加硫促進剤 5	—	—	—	—
加硫促進剤 7	—	—	1.2	—
加硫剤 3	—	—	—	0.5
加硫剤 4	—	—	0.5	—
加工方法	a	a	b	b

【0039】*1：ポリマー A1 として EGCO であるダイソー株式会社製のエピクロマー CG102 を用いた。SP 値 11 であり、体積固有抵抗を RA1 としたときの \log_{10} RA1 が 8.2 である。

*2：ポリマー A2 として EGCO であるダイソー株式会社製のエピクロマー CG を用いた。SP 値 11 であり、体積固有抵抗を RA2 としたときの \log_{10} RA2 が 8.5 である。

*3：イオン導電性付与剤 1 として住友化学株式会社製のスミエード 600 を用いた。（オリゴマー）

*4：イオン導電性付与剤 2 として三建化工株式会社製の US-70 改 2 を用いた。（可塑剤）

*5：相溶化剤 1 として塩素化ポリエチレン（CPE）であるダイソー株式会社製のダイソラック RA140 を用いた。SP 値は 9.1 である。CPE はポリマー B としても使用できるが相溶化剤としても使用できる。

【0040】*6：相溶化剤 2 として塩素化ポリエチレン（CPE）であるダイソー株式会社製のダイソラック G245 を用いた。SP 値 9.3 である。CPE はポリマー B としても使用できるが相溶化剤としても使用でき

る。

*7: 界面活性剤として松本油脂株式会社製のノニオン系界面活性剤アクチノールC-5を用いた。

【0041】*3: 受酸剤1として丸尾カルシウム株式会社製の軽質炭酸カルシウムを用いた。

*9: ポリマーB1としてアルキルステレンとイソブチレンの共重合体の臭素化物であるエクソン化学株式会社製のEXXPRO MDX90-10を用いた。SP値は7.7であり、透水試験により求めた水蒸気透過係数が 5×10^{-6} g/cm・hrである。

【0042】*10: ポリマーB2としてEPDMである住友化学株式会社製のエスブレん553を用いた。SP値は8であり、透水試験により求めた水蒸気透過係数が 3.1×10^{-6} g/cm・hrである。

*11: ポリマーB3としてステレン系熱可塑性エラストマー(TPE)である株式会社クラレ製セプトン2002を用いた。SP値は8であり、透水試験により求めた水蒸気透過係数が 5×10^{-6} g/cm・hrである。

【0043】*12: 相溶化剤3として 塩素化ポリエチレン(CPE)である昭和電工株式会社製のエラスレンTRを用いた。SP値は8.6である。

*13: 動的加硫のための加硫促進剤1として大内新興化学工業株式会社製のジベンチアジリジルスルフィドで商品名ノクセラーDMを用いた。

*14: 動的加硫のための加硫促進剤2として大内新興化学工業株式会社製のテトラメチルチウラムモノスルフィドで商品名ノクセラーT Sを用いた。

【0044】*15: 加工助剤としてステアリン酸であるユニケマオーストラリア製の4931を用いた。

*16: 動的加硫時の加硫剤1として鶴見化学社製の粉末硫黄を用いた。

*17: 動的加硫時の加硫剤2としてダイソー株式会社製の2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンで商品名OF-100を用いた。

【0045】*18: ファイナル練りに添加する導電性充填剤1として電気化学工業株式会社製のアセチレンブラックで商品名デンカブラックを用いた。

*19: 東邦亜鉛社製の亜鉛華1号を用いた。亜鉛華は、実施例1、実施例6、実施例7、比較例3、比較例4、比較例5、比較例6及び比較例8に配合されているEXXPRO MDX90-10に対してはステアリン酸とともに配合されて加硫剤として作用し、その他の場合には加硫促進剤として作用する。

【0046】*20: ファイナル練りに添加する加硫促進剤3として大内新興化学工業株式会社製のジベンタメチレンチウラムテトラスルフィドで商品名ノクセラーTRAを用いた。

*21: ファイナル練りに添加する加硫促進剤4として大内新興化学工業製のジブチルジチオカルバミン酸亜鉛で商品名ノクセラーBZを用いた。

【0047】*22: ファイナル練りに添加する加硫促進剤5として大内新興化学工業株式会社製のテトラメチルチウラムモノスルフィドで商品名ノクセラーTSを用いた。

*23: ファイナル練りに添加する加硫剤3として鶴見化学社製の粉末硫黄を用いた。

【0048】*24: ファイナル練りに添加する加硫剤4としてダイソー株式会社製の2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンで商品名OF-100を用いた。

*25: 受酸剤2として協和化学製の塩化アルミニウムマグネシウムカーボネートハイドレートであるDHT-4A-2を用いた。

【0049】*26: ポリマーB4として塩素化ポリエチレン(CPE)であるダイソー株式会社製のC235を用いた。SP値は8.9であり、透水試験により求めた水蒸気透過係数が 5×10^{-6} g/cm・hrである。

*28: ポリマーA3としてパラメチルスチレンとイソブチレンの共重合体の臭素化物であるエクソン化学株式会社製のEXXPRO MDX90-10を用いた。SP値は7.7であり、比較例8のマスターバッチAに示されている通りアセチレンブラックを添加した場合の体積固有抵抗をR₃としたときのlog R₃が6.6である。

【0050】*29: ポリマーAに添加する導電性充填剤2として電気化学工業株式会社製のアセチレンブラックで商品名デンカブラックを用いた。

*30: ポリマーB5としてポリエチレンオキシサイド-エビクロヒドリン共重合体(ECO)であるダイソー株式会社製のエビクロHを用いた。SP値は10であり、透水試験により求めた水蒸気透過係数が 3.5×10^{-6} g/cm・hrである。

【0051】*31: 動的加硫のための加硫促進剤6として大内新興化学工業株式会社製のジエチルジチオカルバミン酸亜鉛で商品名ノクセラーEZを用いた。

*32: ファイナル練りに添加する加硫促進剤7として大内新興化学工業株式会社製のジベンチアジリジルスルフィドで商品名ノクセラーDMを用いた。本発明の高分子組成物は、株式会社東洋精糖製作所製の250mL小型パンバリー型ラボプラストミルにより混練した。

【0052】動加硫は所定の温度に調整して100rpmの高速回転下で、2〜3分間練りを行った後、必要時間を行った。この時間は先に述べたように混練に要するトルクを観察することにより決定した。尚、相溶化剤や界面活性剤、イオン導電性付与剤、受酸剤等を必要とする場合はそれらを含むマスターバッチAまたはマスターバッチBをあらかじめオープンロール等を用いた混練により作製してから動加硫を行った。

【0053】上記の様にして得られた動加硫組成物を、

成形した後、プレス成形機により、適正温度で最速時間プレスを行った。プレス後、表面を研磨し2mm厚にした後導電性高分子組成物の体積固有抵抗 R_v を測定し、体積固有抵抗値 $\log R_v$ を求めた。表5、表6、表7、表8に各実施例及び比較例の評価結果を示した。

【0054】高、転写ペルとして用いる場合は研磨後のゴム厚を 0.50 ± 0.05 mmとなるように研磨した後、必要に応じてウレタン樹脂等のコート剤を厚みが約 $10 \mu\text{m}$ になるように塗布、焼成する。必要に応じてコート剤を塗布、焼成するのは、転写ロール等でも同様であるが、コート層を持たせる場合はそのコート層も含めた製品としての体積固有抵抗 R_v が先に述べたような $10^4 \sim 10^8$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) となることが望ましい。

【0055】一般に約 $10 \mu\text{m}$ 程度のウレタン樹脂系コート剤によるコート層をもうけた場合、上記のゴム厚 0.50 ± 0.05 mmの転写ペルでは、製品としての体積固有抵抗は約 $0.5 \sim 1$ 乗程度上昇する。

【0056】1) 体積固有抵抗 R_v の測定方法
体積固有抵抗 R_v ($\Omega \cdot \text{cm}$) の測定は、JIS K 6911「熱硬化性プラスチック一般試験方法」記載の体積抵抗率の測定方法に準拠して行った。得られたサンプルについて、体積固有抵抗 $\log R_v$ を算出した。体積固有抵抗のばらつき、経時変化および環境依存性の測定方法は以下の通りである。

2) 体積固有抵抗のばらつき

各実施例及び比較例で得たサンプルを各々8個用意し、各8個のサンプルの体積固有抵抗を測定し、その最大値と最小値との差 $\Delta \log R_v$ を求めた。この差が大きいほど、体積固有抵抗のばらつきが大きいことになる。

3) 体積固有抵抗の経時変化

各実施例及び比較例で得たサンプル8個ずつを用意し、室温下で4週間放置した。そして、サンプリング直後、1週間後、2週間後、3週間後、4週間後の計5回にわたって各サンプルの体積固有抵抗を測定し、各々の時点において各実施例・比較例毎の各8個の平均値を求め、この平均値の最大値と最小値との差 $\Delta \log R_v$ を求め、サンプル8個の平均値を求めた。この差が大きいほど、体積固有抵抗の経時変化が大きいことになる。

4) 体積固有抵抗の環境依存性

温度 10°C ・相対湿度15%の環境下及び温度 32.5°C ・相対湿度90%の環境下に、各実施例および比較例で得たサンプル8個ずつをそれぞれ24時間放置し、それぞれの環境下での体積固有抵抗の平均値を求め、得られた2つの平均値の差 $\Delta \log R_v$ を求めた。

5) プリード性の測定方法

サンプルを温度 23°C で湿度55%の雰囲気下で1週間放置し、材料表面に液状のにじみが発生しているかどうかを目視、触感および濾紙を用いて次の3段階に分け

て評価する。

【0057】

×：目視でにじみだしが確認されるとき、又は手で触ってべたつきが感じられるとき

△：目視でにじみだしが確認されず、手で触ってみてべたつきが感じられないが、サンプルに濾紙を当ててこするとイオン導電性付与剤等の液状物が濾紙へ移行しているのが確認できるとき。

【0058】○：目視でにじみだしが確認されず、手で触ってみてべたつきが感じられず、更にサンプルに濾紙を当ててこすっても液状物が濾紙へ移行しているのが確認されなるとき。

6) $\log R_v$ 、及び $\log R_i$ の測定方法

各実施例および比較例における $\log R_v$ または $\log R_i$ は、次のようにサンプルを作成して求めた。

【0059】マスタバッチAの組成物に動的加硫用の加硫促進剤、加硫剤、加工助剤を後述の配合量で添加し、混練りして得られた組成物をプレス成形機により適正温度で最速時間プレスを行った。プレス後表面を研磨し2mm厚にした後 R_v を測定し、体積固有抵抗値 $\log R_v$ を求めた。なお、動的加硫用の加硫促進剤、加硫剤、加工助剤の配合量は、表1～4に示されているこれらの添加剤の各配合量に、各実施例または比較例における(ポリマーA+ポリマーB)/ポリマーAの重量比をかけたあわせた量を添加した。

【0060】マスタバッチBの組成物にファイナル練り用の導電性充填剤、助剤(亜鉛華)、加硫剤、加硫促進剤を後述の配合量で添加し、混練りして得られた組成物をプレス成形機により適正温度で最速時間プレスを行った。プレス後表面を研磨し2mm厚にした後 R_i を測定し、体積固有抵抗値 $\log R_i$ を求めた。なお、ファイナル練り用の導電性充填剤、助剤(亜鉛華)、加硫剤、加硫促進剤の配合量は、表1～4に示されているこれらの添加剤の後の各配合量に、各実施例または比較例における(ポリマーA+ポリマーB)/ポリマーBの重量比をかけたあわせた量を添加した。

7) 水蒸気透過係数Pの測定方法

ポリマーBの水蒸気透過係数 P ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{h}$) は、JIS Z 0208に準拠して求めた透過率 M ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{h}$) を(2)式により1時間、透過面積 1 cm^2 および試験片の厚み 1 cm あたりに換算して得られた値である。すなわち、試験片の厚み T (cm)、としたとき

【0061】

【数2】

$$P = M / (24 \times 10000 \times T) \quad (2)$$

により算出される。

【0062】

【表5】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ブリード性	○	○	○	○
ポリマーAのlog ₁₀ R _A	8.6	8.2	6.6	7.0
ポリマーBのlog ₁₀ R _B	8.9	8.5	7.5	8.5
導電性高分子組成物の log ₁₀ R	8.7	8.3	6.8	7.3
体積固有抵抗のばらつき Δlog ₁₀ R ₁	0.3	0.2	0.2	0.2
体積固有抵抗の経時変化 Δlog ₁₀ R ₂	0.2	0.2	0.4	0.3
体積固有抵抗の環境依存性 Δlog ₁₀ R ₃	0.2	0.4	0.5	0.4

【0063】

【表6】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ブリード性	○	○	○	○
ポリマーAの $\log_{10} R_A$	8.2	8.5	8.5	8.2
ポリマーBの $\log_{10} R_B$	8.6	8.9	8.9	8.8
導電性高分子組成物の $\log_{10} R$	8.8	8.7	8.7	8.5
体積固有抵抗のばらつき $\Delta \log_{10} R_1$	0.3	0.3	0.3	0.2
体積固有抵抗の経時変化 $\Delta \log_{10} R_2$	0.3	0.3	0.3	0.2
体積固有抵抗の環境依存性 $\Delta \log_{10} R_3$	0.4	0.1	0.2	0.3

【0064】

【表7】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ブリード性	○	△	○	○
ポリマーAの $\log_{10} R_A$	8.2	6.6	—	—
ポリマーBの $\log_{10} R_B$	—	—	8.5	—
導電性高分子組成物の $\log_{10} R$	8.2	6.6	8.5	6.4
体積固有抵抗のばらつき $\Delta \log_{10} R_1$	0.1	0.2	1.5	1.6
体積固有抵抗の経時変化 $\Delta \log_{10} R_2$	0.3	0.3	0.8	0.9
体積固有抵抗の環境依存性 $\Delta \log_{10} R_3$	1.5	1.9	0.1	0.3

【0065】

【表8】

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ブリード性	○	○	○	○
ポリマーAの $\log_{10} R_A$	8.6	8.6	8.2	8.5
ポリマーBの $\log_{10} R_B$	7.5	14.0	10.0	9.2
導電性高分子組成物の $\log_{10} R$	7.6	13.1	9.1	8.8
体積固有抵抗のばらつき $\Delta \log_{10} R_1$	1.6	0.3	0.1	1.6
体積固有抵抗の経時変化 $\Delta \log_{10} R_2$	0.8	0.2	0.2	1.0
体積固有抵抗の環境依存性 $\Delta \log_{10} R_3$	0.1	1.1	1.7	0.2

【0066】

【発明の効果】イオン導電性を有するポリマーAと透湿性の少ないポリマーBを動的加硫により、ポリマーAを*

*ポリマーB中に分散、加硫させることにより、環境依存性が少なく、かつ電気抵抗の安定した、経時変化の少ない導電性高分子組成物を得ることが出来る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01B 1/12

識別記号

FI

H01B 1/12

Z